

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
23 janvier 2003 (23.01.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 03/006710 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ : C23C 28/00

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR02/02437

(22) Date de dépôt international : 11 juillet 2002 (11.07.2002)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
01/09259 12 juillet 2001 (12.07.2001) FR

(71) Déposants (*pour tous les États désignés sauf US*) :
SNECMA MOTEURS [FR/FR]; 2, boulevard du Général Martial Valin, F-75015 Paris (FR). SNECMA SERVICES [FR/FR]; 2, boulevard du Général Martial Valin, F-75015 Paris (FR).

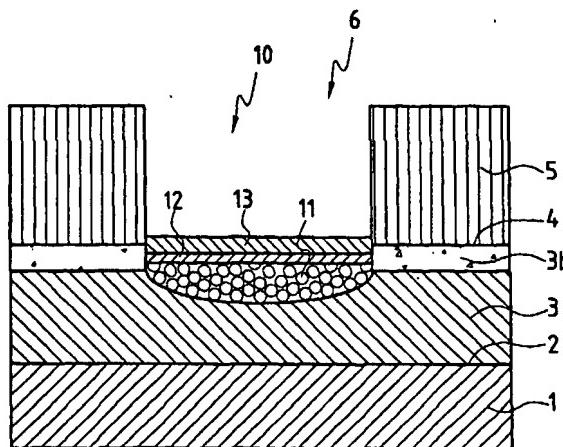
(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : BOUCARD, Bruno, Gille, François [FR/FR]; F-86100 Les Retinières (FR). FOURNES, Jean-Paul [FR/FR]; 17, rue de la Messe, F-91490 Dannemois (FR). MALIE, André, Hubert, Louis [FR/FR]; 20, rue de Pouthumé, F-86100 Chatellerault (FR). JACQUOT, Frédéric, Yves, Pierre [FR/FR]; 8, rue des Mésanges, F-86100 Chatellerault (FR). OBERLAENDER, Guillaume, Roger [FR/FR]; 6, rue Bézin, F-75014 Paris (FR). RICHIN, Catherine, Marie-Hélène [FR/FR]; 29, rue de la Butte au Loups, Hameau de Marchais, F-91410 Roinville Sous Dourdan (FR). LEGER, Jacques, Louis [FR/FR]; 37, rue du Maréchal Foch, F-77380 Combs La Ville (FR). JASLIER, Yann, Philippe [FR/FR]; 37, rue du Maréchal Foch, F-77000 Melun (FR).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD OF LOCALLY REPAIRING PARTS COVERED WITH A THERMAL BARRIER

(54) Titre : PROCEDE DE REPARATION LOCALE DE PIECES REVETUES D'UNE BARRIERE THERMIQUE



(57) Abstract: The invention relates to a method of locally repairing parts covered with a thermal barrier consisting of an external ceramic layer (5) and a metallic sub-layer (3) of aluminium-forming alloy which is used to protect the substrate (1) against oxidation and to ensure the adhesion of the external ceramic layer (5). The inventive method is characterised by the following steps: a) the zone to be repaired (6) is marked with a mechanical mask (8) which is adapted to the shape of the part (1) and to the zone to be repaired (6); b) the zone to be repaired (6) is mechanically stripped in order to remove the ceramic, the aluminium layer (3b) and part of the thickness of the sub-layer (3) from said zone; c) the sub-layer is reconstructed (3) in said zone (6) by depositing metals on the partially-stripped part by means of an electrical current; and d) the part is treated thermally so that the metals are diffused in the remaining sub-layer of the zone to be repaired (6) and an aluminium surface film (3b) forms. After the sub-layer has been reconstructed, the zone to be repaired is marked once again with a mechanical mask and a new ceramic layer is deposited on said zone.

WO 03/006710 A1

[Suite sur la page suivante]



(74) **Mandataire :** BERROU, Paul; Snecma Moteurs, Département des Brevets, Boîte postale 81, F-91003 Evry Cedex (FR).

(81) **États désignés (national) :** CA, SG, US.

Publiée :

— *avec rapport de recherche internationale*

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(57) **Abrégé :** L'invention concerne un procédé de réparation locale de pièces revêtues d'une barrière thermique constituée d'une couche externe (5) de céramique et d'une sous-couche (3) métallique en alliage aluminiformeur assurant la protection du substrat (1) contre l'oxydation et l'accrochage de la couche externe (5) de céramique, caractérisé par les étapes suivantes : a) on délimite la zone à réparer (6) avec un masque (8) mécanique adapté à la forme de la pièce (1) et à la zone à réparer (6), b) on décape mécaniquement la zone à réparer (6), afin d'enlever dans cette zone la céramique, la couche d'alumine (3b) et une partie de l'épaisseur de la sous-couche (3), c) on reconstitue la sous-couche (3) dans ladite zone (6) en soumettant la pièce partiellement décapée à un dépôt de métaux par courant électrique, et d) on soumet la pièce à un traitement thermique afin de permettre la diffusion des métaux apportés dans la sous-couche restante de la Zone à réparer (6) et la formation d'une pellicule (3b) superficielle d'alumine. Après la reconstitution de la sous-couche on délimite de nouveau la zone à réparer avec un masque mécanique et on dépose une nouvelle couche de céramique sur ladite zone.

Procédé de réparation locale d'une pièce revêtue d'une barrière thermique

L'invention concerne la réparation locale de pièces revêtues d'une barrière thermique et soumises en fonctionnement à un environnement hostile, telles que les distributeurs et les aubes mobiles des turbines à haute pression de turbomachines, notamment d'aviation.

5 L'amélioration continue du rendement des turbines à gaz modernes impose l'utilisation de températures en entrée de turbine toujours plus élevées. Cette tendance a motivé le développement de matériaux toujours plus réfractaires pour constituer les pièces de la turbine HP telles que les aubes mobiles et les distributeurs. Pour cela des
10 superalliages monocrystallins avec des fractions volumiques de phase durcissante gamma prime très élevées ont été développés. Le développement des superalliages ne suffit plus pour accompagner les exigences croissantes en durée de vie des pièces aux hautes températures. C'est ainsi qu'on a vu, plus récemment, l'introduction en
15 service de revêtements isolants thermiques pour abaisser la température de métal des pièces refroidies par convection interne.

Ces revêtements isolants thermiques sont constitués d'une couche externe de céramique à base de zircone stabilisée par de l'oxyde d'yttrium déposée sur une sous-couche en alliage aluminoformeur
20 destinée à fournir l'adhérence au revêtement de céramique tout en protégeant le métal de la pièce de l'oxydation. Les sous-couches de barrière thermique sont typiquement de la classe des McrAlY (où M désigne le nickel ou le cobalt) ou des aluminiures (NiAl). Dans cette dernière classe, les revêtements d'aluminiures modifiés par un métal précieux tel que le platine ($Ni_{(1-x)}Pt_xAl$) constituent des systèmes de sous-couche de choix.

Pour pouvoir résister aux contraintes thermiques de dilatation différentielle avec le métal de base, la couche externe de céramique doit posséder une microstructure ad hoc lui permettant d'accompagner les déformations de la pièce sans s'écailler. Cela a nécessité en particulier le développement de techniques de dépôt sophistiquées conférant aux revêtements des microstructures segmentées. La microsegmentation confère à des revêtements de type céramique, matériaux connus pour leur faible ductilité, l'aptitude à subir des microdéformations. Cet exploit a été
30 obtenu notamment grâce à la mise au point de la projection plasma. Cette technique consiste à fondre le matériau de céramique sous forme de
35

poudre dans un plasma de haute densité et de projeter les gouttelettes semi-fondues sur la surface de la pièce à revêtir. Ce procédé confère au dépôt un revêtement lamellaire avec un réseau de microfissures plus ou moins parallèles au plan du revêtement. Les barrières thermiques plasma 5 ont trouvé une utilisation généralisée pour la protection des chambres de combustion.

Pour les pièces de la turbine haute pression, la technique de dépôt physique en phase vapeur est préférée à la technique de projection thermique. Cette technique confère au dépôt de céramique une 10 microstructure constituée de colonnettes perpendiculaires à la surface de la pièce. Cette microstructure présente l'avantage de pouvoir s'accommoder encore mieux des dilatations différentielles. De ce fait, les revêtements déposés par le procédé d'évaporation sous bombardement électronique, encore appelé procédé EB-PVD (abréviation de l'expression 15 anglaise Electron Beam-Physical Vapour Deposition), possèdent une tenue au choc thermique supérieure à celle des dépôts plasma. A contrario, les revêtements de céramique élaborés par projection plasma ont une microstructure lamellaire qui n'offre pas la même aptitude à la déformation et au choc thermique. On note une tenue à l'écaillage bien 20 moindre des revêtements plasma déposés sur les faibles rayons de courbures. Par ailleurs, la projection thermique pose un sérieux problème de maîtrise de l'obstruction des perçages rendu difficile par nature. Enfin, les dépôts projetés souffrent d'un état de surface insuffisant pour les applications aéronautiques.

Dans la technique de dépôt par évaporation sous bombardement électronique, dite EB-PVD, les pièces sont revêtues par la condensation de vapeur de céramique dans une enceinte sous vide avec une pression partielle de gaz neutre ou réactif. La vapeur de céramique est générée par évaporation sous faisceau d'électrons de lingots de 25 céramique frittés. Le faisceau d'électrons chauffe la surface des barreaux en céramique, et seule la surface des pièces située en vis-à-vis de la surface des barreaux est recouverte d'une couche de céramique. Pour pouvoir recouvrir un profil d'aube neuve de turbine, il est donc nécessaire 30 de mettre la pièce en rotation dans la vapeur à la manière d'une rôtissoire.

La rotation de la pièce a pour effet de réduire la vitesse de dépôt par un facteur 3,14 par rapport à une surface fixe parallèle à la 35

surface des barreaux. De plus, la mise en rotation des pièces durant l'opération de dépôt EB-PVD nécessite d'espacer les pièces les unes par rapport aux autres et de diminuer la charge utile de la fournée de pièces à traiter. En effet, seul l'espace du four situé au dessus des barreaux est utilisable pour effectuer correctement le dépôt, ce qui réduit encore le nombre de pièces susceptibles d'être traitées dans une fournée. La mise en rotation des pièces induit donc un accroissement du coût du dépôt de céramique. La vitesse de dépôt relativement lente, le faible rendement de dépôt approchant 5 % et le coût d'acquisition d'une telle machine rendent le dépôt de céramique par le procédé EB-PVD particulièrement onéreux. Le coût d'un système de barrière thermique peut varier de 15 à 25 % du coût de la pièce.

En fonctionnement, le revêtement de barrière thermique est sollicité de manière très inégale sur la pièce. Les sollicitations les plus sévères sont rencontrées dans la région du bord d'attaque de l'aube qui est le siège d'un flux thermique élevé, d'impacts de particules et de débris ingérés par le moteur ou émis dans les sections en amont de la turbine.

De plus, le rayon local au bord d'attaque produit des contraintes d'arrachement dans la couche de céramique favorisant son décollement. Le potentiel de durée de vie sur une aube de turbine revêtue d'une barrière thermique est le plus faible au bord d'attaque de l'aube.

Corrélativement à cette combinaison de contraintes, on observe que l'endommagement de la barrière thermique se produit dans la majorité des cas dans la région du bord d'attaque. Cet endommagement se manifeste typiquement par un écaillage de la barrière thermique dans la région du bord d'attaque de l'aube, et par l'oxydation importante de la sous-couche dans les zones où la céramique s'est écaillée.

On constate dans la pratique que la présence d'endommagements très locaux sur la pièce conduit à reconditionner le revêtement de barrière thermique dans sa totalité. Le revêtement de céramique est totalement décapé, puis on enlève la sous-couche de la barrière thermique. Les opérations de décapage sont délicates car elles peuvent conduire à une diminution des épaisseurs de toile de la pièce ainsi qu'à l'élargissement des événets et corrélativement à une diminution de leur potentiel de durée de vie. La pièce est ensuite rehaussée par rechargement du sommet d'aube. Le revêtement est ensuite reconditionné

par un dépôt d'une sous-couche et d'une couche en céramique, ce qui rend difficilement maîtrisable la maîtrise de l'obstruction des événets.

En d'autres termes, des zones saines de la pièce subissent inutilement des opérations risquées d'enlèvement et de 5 reconditionnement. Cette pratique a donc pour inconvénient majeur d'affecter le potentiel de la pièce dans des zones qui présentent des épaisseurs de toile faibles.

Le brevet US 5,723,078 dévoile une technique de réparation qui consiste à nettoyer localement la sous-couche dans la zone où la 10 couche de céramique est écaillée et à déposer de la céramique par une technique de préférence autre que l'EB-PVD. Il est clair que cette invention n'est applicable qu'au cas de figure où la céramique s'est écaillée dans une zone de la pièce non critique du point de vue de la sévérité de la sollicitation et qu'il est acceptable d'avoir recours à des 15 techniques de dépôt telles que la projection plasma. La technique décrite dans ce brevet ne s'applique donc pas au cas général qui concerne les régions les plus critiques des aubes, notamment le bord d'attaque des aubes.

EP 0 969 116 enseigne que l'on peut réaliser de façon 20 contrôlée une sous-couche sur une aube neuve, cette sous-couche étant ensuite recouverte d'une couche externe de céramique de telle manière que la sous-couche puisse limiter l'oxydation en cas d'écaillage de la céramique dans les zones critiques telles que le bord d'attaque et le bord de fuite. Ce document ne dit rien sur la réparation des zones écaillées et 25 sur la reconstitution de la couche externe de céramique dans ces zones.

EP 1 013 787 concerne la réparation locale de revêtements de protection métalliques de pièces, telles que des aubes de turbine. Mais ces pièces ne comportent pas de couches externes de céramique.

EP 5 254 413 concerne un procédé pour réaliser une couche 30 de protection métallique dans des zones non protégées d'une pièce déjà recouverte d'une couche externe de céramique, par un procédé de cémentation en caisse sans présence d'éléments halogénés. Ce document ne prévoit pas de recouvrir ultérieurement ces zones avec une couche de céramique, et la sous-couche est réduite à une simple 35 combinaison d'aluminium Al et d'alumine Al₂O₃ dont les caractéristiques sont très limitées.

L'invention a pour objet de proposer un procédé de réparation locale de pièces revêtues d'une barrière thermique qui permette de reconditionner notamment la sous-couche dans les zones à réparer.

5 L'invention a également pour objet de proposer un procédé pour reconstituer une couche externe de céramique colonnaire uniquement dans les zones à réparer après reconditionnement de la sous-couche dans ces zones.

10 L'invention concerne donc un procédé de réparation locale de pièces revêtues d'une barrière thermique constituée d'une couche externe de céramique et d'une sous-couche métallique en alliage aluminiformeur assurant la protection du substrat contre l'oxydation et l'accrochage de la couche externe en céramique.

Selon l'invention

15 a) on délimite la zone à réparer avec un masque mécanique adapté à la forme de la pièce et à la zone à réparer,

b) on décape la zone à réparer, afin d'enlever dans cette zone la céramique, la couche d'alumine et les altérations de la sous-couche,

20 c) on rapporte des matériaux de réparation de la sous-couche dans ladite zone en soumettant la pièce partiellement décapée à un dépôt de métaux par courant électrique,

d) on soumet la pièce à un traitement thermique afin de permettre la diffusion des métaux apportés dans la sous-couche restante de la zone à réparer et la formation d'une pellicule superficielle d'alumine.

25 Le décapage de la zone à réparer est réalisé de préférence mécaniquement par sablage, ponçage, meulage ou par décapage laser.

Les propriétés isolantes de la couche de céramique, qui subsiste en dehors de la zone décapée, permettent de déposer les métaux apportés par courant électrique uniquement sur la zone décapée qui est, par le fait même, conductrice.

30 De préférence, on rapporte des matériaux de réparation de la sous-couche dans la zone à réparer par électrophorèse. On consolide le dépôt électrophorétique par dépôt électrolytique de nickel, palladium ou platine. On peut également utiliser le procédé connu dit de « co-déposition » qui combine en une seule opération le dépôt électrophorétique et le dépôt par électrolyse.

Pour aluminiser la sous-couche, on applique sur les métaux apportés une couche de peinture aluminisante. Cette application de peinture aluminisante sur la sous-couche encore poreuse permet à la fois de réaluminiser la sous-couche et de la consolider temporairement avant

5 le traitement thermique.

Cette aluminisation n'est pas toujours nécessaire. Un apport extérieur d'aluminium est nécessaire dans le cas des sous-couches de NiAl, car elles ont une forte proportion de Al. Dans le cas des MCr Al Y, qui ont au contraire une proportion beaucoup plus faible de Al, il peut 10 arriver que l'aluminium qui remonte du substrat par diffusion soit suffisant.

Pour diffuser les métaux apportés, on soumet la pièce à un traitement thermique à une température supérieure à 700°C pendant au moins deux heures. La température est de préférence voisine de 1000°C et la durée du traitement thermique est de trois heures environ.

15 Après l'opération de diffusion des métaux par traitement thermique, la pièce peut être réutilisée sans ajout de céramique dans la zone réparée. Mais elle est également prête pour le dépôt d'une nouvelle couche externe de céramique sur les zones rechargées en métaux.

Selon l'invention, on délimite la zone à reconstituer avec un 20 masque mécanique et on dépose une nouvelle couche externe de céramique par un procédé d'évaporation de céramique par bombardement électronique afin d'obtenir une structure colonnaire.

De manière avantageuse, on expose uniquement la surface de la zone à reconstituer à la source de vapeurs de céramique.

25 Avantageusement, on fait pivoter la pièce suivant un mouvement oscillant d'amplitude donnée au cours de l'exposition afin de déposer une couche de céramique sensiblement homogène sur la zone à reconstituer.

D'autres avantages et caractéristiques de l'invention ressortiront 30 à la lecture de la description suivante faite à titre d'exemple et en référence aux dessins annexés dans lesquels :

la figure 1 montre une portion d'une pièce saine revêtue d'une barrière thermique ;

35 la figure 2 montre en coupe l'aspect de la microstructure d'une zone écaillée à réparer ;

- les figures 3a et 3b montrent respectivement des aubes de turbine dont le bord d'attaque et l'extrados sont à réparer ;
- la figure 4 montre en coupe l'aspect de la zone à réparer après l'opération de décapage ;
- 5 la figure 5 montre la même zone après dépôt de métaux par électrophorèse ;
- la figure 6 montre la zone à réparer après l'opération de dépôt de métaux précieux par électrolyse ;
- 10 la figure 7 montre la même zone chargée de métaux après application d'une peinture aluminisante ;
- la figure 8 montre l'aspect de la sous-couche après le traitement thermique de diffusion ;
- 15 la figure 9 montre une aube dont la sous-couche a été restaurée, cette aube étant équipée d'un masque pour la reconstitution de la couche externe de céramique sur la zone à réparer ;
- la figure 10 montre un appareil pour déposer la couche externe de céramique par bombardement électronique ;
- la figure 11 montre le trajet d'une particule de céramique émise entre la source et une portion de surface à recouvrir ;
- 20 la figure 12 montre un dispositif de support de pièces dans l'appareil de dépôt de céramique ;
- la figure 13 montre le mouvement oscillant de la pièce exposée ;
- les figures 14a et 14b montrent un exemple du mouvement du 25 support de pièces pendant le dépôt de céramique ;
- les figures 15a et 15b montrent une variante du mouvement du support de pièces ;
- la figure 16 montre en coupe la zone à réparer après le dépôt de céramique ; et
- 30 la figure 17 montre en coupe la zone à réparer après polissage.
- La figure 1 montre une portion d'une pièce saine 1 d'un superalliage à base de nickel d'épaisseur E1, revêtue sur sa face extérieure 2 d'une sous-couche métallique 3 en alliage métallique aluminoformeur, dont la face extérieure 4 est elle-même revêtue d'une 35 couche externe 5 de céramique colonnaire, ayant une épaisseur E3.

La pièce 1 est par exemple un élément d'un redresseur de turbine à haute pression d'un turboréacteur comportant plusieurs aubes fixes, ou une aube mobile de ce type de turbine.

Le rôle de la sous-couche métallique 3 est de protéger la pièce 1 contre l'oxydation et contre la corrosion susceptibles d'être provoquées par les gaz chauds et agressifs circulant dans la turbine. Son rôle est également de permettre l'accrochage de la couche externe 5 de céramique.

La sous-couche est réalisée par dépôt d'aluminure ou d'un alliage MCr Al Y dans lequel M est de préférence du nickel ou du cobalt, au moyen de procédés thermochimiques de cémentation en caisse ou en phase vapeur. Cette sous-couche peut également comporter du platine. Au moyen de traitements thermiques, du métal, notamment du nickel, diffuse de la pièce 1 vers la sous-couche 3 et de l'aluminium diffuse de la sous-couche 3 vers la pièce 1. La face extérieure 2 de la pièce 1 est à l'interface entre une zone externe 1a de la pièce 1 en alliage NiAl riche en nickel et une zone interne 3a de la sous-couche en alliage NiAl riche en aluminium. La sous-couche 3 présente en outre près de la face extérieure 4 une pellicule d'alumine 3b imperméable à l'oxygène et assurant l'accrochage de la couche externe 5 en céramique.

La couche externe 5 est élaborée par évaporation sous bombardement électronique d'un oxyde à base de zircone stabilisée, partiellement ou complètement par addition d'oxyde d'yttrium.

L'épaisseur E3 de la couche externe 5 est comprise entre 100 et 500 micromètres, typiquement 150 micromètres.

L'épaisseur E2 de la sous-couche 3 est typiquement de 70 micromètres, mais peut varier entre 40 et 100 micromètres.

L'épaisseur E1 de la toile de la pièce 1 peut descendre jusqu'à 0,5 mm, lorsqu'il s'agit d'une aube de turbine à haute pression refroidie par l'intérieur.

La pièce 1 ainsi revêtue de la sous-couche métallique 3 et de la couche externe 5 de céramique peut subir des dégradations en fonctionnement, dues aux chocs thermiques, à l'écaillage de la couche externe 5, à l'oxydation de la sous-couche 3, et à l'érosion par impact de particules.

La figure 2 montre ainsi une zone externe 6 de la pièce 1 qui est écaillée et dans laquelle la sous-couche 3 a subi une oxydation importante. Cette zone 6 peut être par exemple située dans le bord d'attaque d'une aube 7 d'une turbine.

5 Le but de l'invention est de proposer un procédé pour réparer la zone écaillée 6 et notamment de reconstituer la sous-couche 3 avec la pellicule d'alumine 3b dans cette zone 6.

La figure 3a montre une aube 7 dans laquelle la zone 6 se trouve dans le bord d'attaque et la figure 3b montre une aube 7 dans
10 laquelle la zone 6 se trouve dans l'extrados.

Pour réparer la zone 6, on délimite cette zone par un masque 8 qui comporte une fenêtre 9 dans laquelle est exposée la zone écaillée 6.

La taille de la fenêtre 9 est fonction de la surface à traiter, et la configuration géométrique du masque 8 est adaptée à la géométrie de la
15 pièce 1 à traiter. En pratique, on traite toutes les aubes d'une même turbine par le même type de masque, car statistiquement les aubes d'une turbine subissent sensiblement les mêmes dégradations dans les mêmes zones.

Lorsque l'aube 7 est équipée du masque 8, on décape
20 mécaniquement la zone 6, afin d'enlever, au droit de la fenêtre 9, la couche externe 5 de céramique, la pellicule d'alumine 3b et une partie de l'épaisseur de la sous-couche 3, afin d'enlever les oxydes, mais on prend soin de ne pas attaquer le substrat 1.

25 Ce décapage peut être réalisé par sablage ou jet d'eau à haute pression, avec ou sans abrasif, au moyen d'une buse 10a dirigée vers la fenêtre 9 et que l'on déplace au cours du traitement de manière à décaper la surface de l'aube 7 engagée dans la fenêtre 9. Après le décapage de la zone 6, l'aube 7 présente dans cette zone 6 une cuvette 10 délimitée par la couche externe 5 de céramique restante qui présente des bords plans
30 près de la cuvette, ainsi que cela est montré par la figure 4.

Il s'agit maintenant de redonner à la sous-couche 3 ses qualités de protection contre l'oxydation et la corrosion dans la zone décapée 6.

La couche externe 5 restante étant non conductrice d'électricité et le substrat 1 et la sous-couche 3 étant métalliques et conductrices, le
35 procédé utilise les propriétés isolantes de la céramique pour déposer les

métaux qui constitueront de la sous-couche 3 dans la zone décapée 6, notamment le nickel, le chrome, le cobalt, ou du MCr Al Y.

Le dépôt est réalisé par électrophorèse ou par électrolyse. Aucun masque n'est nécessaire pour cette opération, car la céramique restante est électriquement isolante. On apporte une quantité de matière correspondant sensiblement à l'épaisseur décapée de la sous-couche 3.

De préférence, le dépôt est réalisé par électrophorèse car cette opération est rapide et ne dure que quelques secondes et, en outre, elle permet de déposer plusieurs métaux en une seule opération. La couche spongieuse ainsi obtenue est facile à infiltrer avec d'autres métaux, tels que le platine, le palladium, l'aluminium.

Lorsque l'on recharge la sous-couche avec du McrAlY, on utilise un bain électrophorétique comprenant un mélange de 40 % de nitrométhane et 60 % d'alcool isopropylique auquel on ajoute une poudre de McrAlY de 5 à 10 micromètres dans une proportion de 60 g par litre. Pour avoir un dépôt de 20 micromètres, on applique une tension de 400 V pendant cinq secondes, la pièce 1 étant positionnée en cathode.

Le dépôt de métaux précieux, tels que le platine et le palladium, peut être réalisé par électrolyse. Ces métaux s'infiltrent dans la structure spongieuse obtenue par électrophorèse.

La figure 5 montre l'aspect de la cuvette 10, après l'opération d'électrophorèse. Cette cuvette 10 comporte dans son fond une structure spongieuse 11 de métaux apportés.

La figure 6 montre le fond de la cuvette 10 après l'ajout d'une couche 12 de platine par exemple par électrolyse.

L'opération suivante du procédé est optionnelle et consiste à aluminiser le fond de la cuvette 10. Cette aluminisation ne peut pas être réalisée par les procédés de cémentation en caisse ou en phase vapeur, car ces procédés nécessitent la présence d'un activateur tel le fluorure d'ammonium NH₄F ou le chlorure d'ammonium NH₄Cl dont la décomposition à chaud produirait de l'acide chlorhydrique ou de l'acide fluorhydrique qui décaperait alors la couche externe 5 de céramique restante.

Selon l'invention, ainsi que cela est montré sur la figure 7, on applique dans le fond de la cuvette 10, au-dessus des couches des métaux apportés 11 et 12, une couche 13 de peinture aluminisante qui

s'infiltra dans la structure spongieuse 11. Cette application est réalisée au pinceau. Cette peinture comporte de l'aluminium et du silicium en suspension dans de l'eau. La poudre de silicium rend la suspension colloïdale. Ce produit est couramment commercialisé sous le nom de
5 Sermaloy J. Une précuisson doit être effectuée avant l'opération du MCrAlY avec le Sermaloy J. La diffusion qui a pour but de former un aluminiure résistant à l'oxydation et à la corrosion se fait à une température de 1000°C pendant trois heures. Cette diffusion entraîne également la reconstitution de la pellicule d'alumine 3b dans le fond de la
10 cuvette, comme cela est montré sur la figure 8.

Les métaux de la couche 12 rapportés par électrolyse pénètrent en réalité dans la structure spongieuse 11 de métaux apportés par électrophorèse et en provoque la consolidation par liaison entre elles des particules électrophorétiques . De même la couche 13 de peinture
15 aluminisante pénètre entre les particules électrophorétiques à la façon d'un liquide absorbé par une éponge.

Le sous-couche rechargée n'est pas nécessairement identique à la sous-couche initiale. On peut en effet très bien avoir une sous-couche initiale en NiAl et un chargement en MCr Al Y ou réciproquement.
20 A partir de ce stade, la sous-couche 3 est entièrement restaurée et la pièce 1 peut être réutilisée sans autre traitement.

De préférence, on reconstitue la couche externe 5 de céramique dans la partie restante de la cuvette 10.
Pour ce faire, comme cela est montré sur la figure 9, on
25 rééquipe de nouveau la pièce 1 ou l'aube 7 avec un masque 20 comportant une fenêtre 9 encadrant l'orifice de la cuvette 10. Le masque 20 protège l'ensemble de la couche externe 5 de céramique située à l'extérieur de la cuvette 10. Le dépôt de céramique dans la cuvette 10 est réalisé par le procédé d'évaporation sous bombardement électronique,
30 communément appelé procédé EB-PVD.

La figure 10 montre schématiquement un appareil 21 de production de vapeur de céramique disposé dans une chambre sous vide qui comporte au moins un canon à électrons 22 émettant un faisceau 23 d'électrons déviés par un champ magnétique vers la face d'extrémité 24 d'une barre 25 de matrice céramique, zircone et yttrium. Sous l'effet du bombardement, un nuage 26 de vapeurs de matières céramiques est émis
35

dans la chambre. Un dispositif 27 supporte des pièces 1 équipées des masques 20 au-dessus de la source de vapeurs de matière.

La vitesse 1 de dépôt de céramique sur une zone 28 de la surface exposée à la matière céramique est fonction de l'angle α de la normale de la face d'extrémité 24 avec le trajet 29 de la matière entre la face 24 et la zone 28, est également fonction de l'angle β du trajet 29 avec la normale de la surface 28, et est inversement proportionnel au carré de la longueur d du trajet 29. Cette vitesse V est en fait égale à $K \cdot \cos\alpha \cdot \cos\beta / d^2$, K étant une constante fonction de l'énergie du bombardement électronique et de la surface d'évaporation.

Ainsi, seules les surfaces des pièces 1 exposées dans les trajets des vapeurs de céramique sont soumises à un dépôt de matière céramique. En réalité, la vapeur diffuse un peu partout autour des pièces, mais la vitesse de dépôt est beaucoup plus faible et difficilement contrôlable car elle dépend de l'environnement des pièces.

Du fait que l'opération de dépôt de céramique est relativement longue, on introduit une pluralité de pièces 1 dans l'appareil 21. Pour faire en sorte que le dépôt soit réalisé de manière sensiblement uniforme dans les cuvettes 10 des pièces, on expose uniquement les cuvettes référencées 10 sur les figures 4 à 8, vers la face d'extrémité 24 de la barre de matière 25. Le dispositif 27 supportant les pièces 1 comporte des moyens pour faire osciller les pièces au cours du traitement de dépôt afin que toutes les portions de surface des cuvettes 10 de toutes les pièces 1 contenues dans l'appareil 21 reçoivent une couche externe 5 de céramique sensiblement homogène. On définit dans le four un volume dit « utile » dans lequel on peut disposer les pièces et contrôler l'épaisseur du revêtement à plus ou moins 15% près. Le dispositif 27 permet de maintenir les pièces traitées dans ce volume utile.

Le dispositif 27, montré sur la figure 12, comporte par exemple un bras 30 terminé par une fourche ayant deux branches parallèles 31a et 31b sur lesquelles les pièces 1, qui sont par exemple des aubes ou des redresseurs de turbine, sont montées de manière à pouvoir pivoter autour d'une position d'équilibre d'un angle de $\pm\theta_1$, ainsi que cela est montré sur la figure 13. Les nuages 26 de vapeurs sont émises par deux barres 25 de matrice céramique écartées selon l'axe du bras 30. Les pales des aubes 1, montrées sans les masques 20 sur la figure 12, par souci de clarté, sont

disposées verticalement, c'est-à-dire que les bords d'attaque des pales sont disposées en regard des barres 25 et les bords de fuite sont dirigés vers le haut. La présence de deux sources de vapeur céramiques 25 permet d'avoir un champ de vapeur 26 plus uniforme dans la zone des
5 pales.

Le bras 30 peut lui-même être soumis à un mouvement d'oscillation d'un angle de $\pm\theta_2$ autour de son axe, ainsi que cela est montré sur les figures 14a et 14b.

Selon une variante de réalisation montrée sur les figures 15a et
10 15b, les branches 31a et 31b sont reliées au bras 30 par des bras de liaison 32a et 32b pouvant osciller symétriquement par rapport à un plan vertical contenant le bras 30, d'un angle de $\pm\theta_2$.

Les amplitudes θ_1 et θ_2 des oscillations des pièces 1 et des bras 31a, 31b sont fonction de la configuration des cuvettes 10 à charger
15 avec de la céramique.

Dans le cas où la zone à revêtir est le bord d'attaque d'une aube de turbine, la durée de l'exposition des pièces 1 aux vapeurs de céramique est nettement inférieure à la durée d'exposition d'une aube neuve à revêtir sur toute sa surface.
20 La charge de céramique 40 posée dans la cuvette 10 a une structure colonnnaire identique à celle de la couche restante 5 de céramique. La durée d'exposition des pièces 1 est telle que la structure colonnnaire de la cuvette 10 dépasse légèrement la couche externe restante 5 de céramique, ainsi que cela est montré sur la figure 16.

Il ne reste plus qu'à écrêter les colonnes de céramique de la cuvette 10 par polissage avec un papier abrasif pour redonner le profil initial de la pièce 1 au nouveau revêtement, comme cela est montré sur la figure 17.
25

REVENDICATIONS

1. Procédé de réparation locale de pièces revêtues d'une barrière thermique constituée d'une couche externe (5) de céramique et d'une sous-couche (3) métallique en alliage aluminoformeur assurant la protection du substrat (1) contre l'oxydation et l'accrochage de la couche externe (5) de céramique, caractérisé par les étapes suivantes :
 - a) on délimite la zone à réparer (6) avec un masque (8) mécanique adapté à la forme de la pièce (1) et à la zone à réparer (6),
 - b) on décape la zone à réparer (6), afin d'enlever dans cette zone la céramique, la couche d'alumine (3b) et les altérations de la sous-couche (3),
 - c) on rapporte des matériaux de réparation de la sous-couche (3) dans ladite zone (6) en soumettant la pièce partiellement décapée à un dépôt de métaux par courant électrique, et
 - d) on soumet la pièce à un traitement thermique afin de permettre la diffusion des métaux apportés dans la sous-couche restante de la zone à réparer (6) et la formation d'une pellicule (3b) superficielle d'alumine.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'on décape la zone à réparer (6) mécaniquement par sablage, ponçage, meulage ou par décapage laser.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé par le fait que l'on rapporte des matériaux de répartition de la sous-couche (3) dans la zone à réparer (6) par électrophorèse.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que l'on dépose en outre du platine ou du palladium par électrolyse.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que l'on applique sur les métaux apportés une couche (13) de peinture aluminisante.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que, après avoir soumis la pièce à un traitement thermique, on délimite de nouveau la zone à réparer avec un masque (20) mécanique et on dépose une nouvelle couche externe de céramique sur la zone à réparer.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé par le fait que l'on dépose la nouvelle couche externe de céramique par un procédé d'évaporation de céramique par bombardement électronique.
8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé par le fait que 5 l'on expose la surface de la zone à réparer à la source d'émission de vapeurs de céramique.
9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé par le fait que l'on fait pivoter la pièce (1) suivant un mouvement oscillant d'amplitude donnée ($2\theta_1$) au cours de l'exposition afin de déposer une couche 10 sensiblement homogène de céramique sur la zone à réparer.

1/10

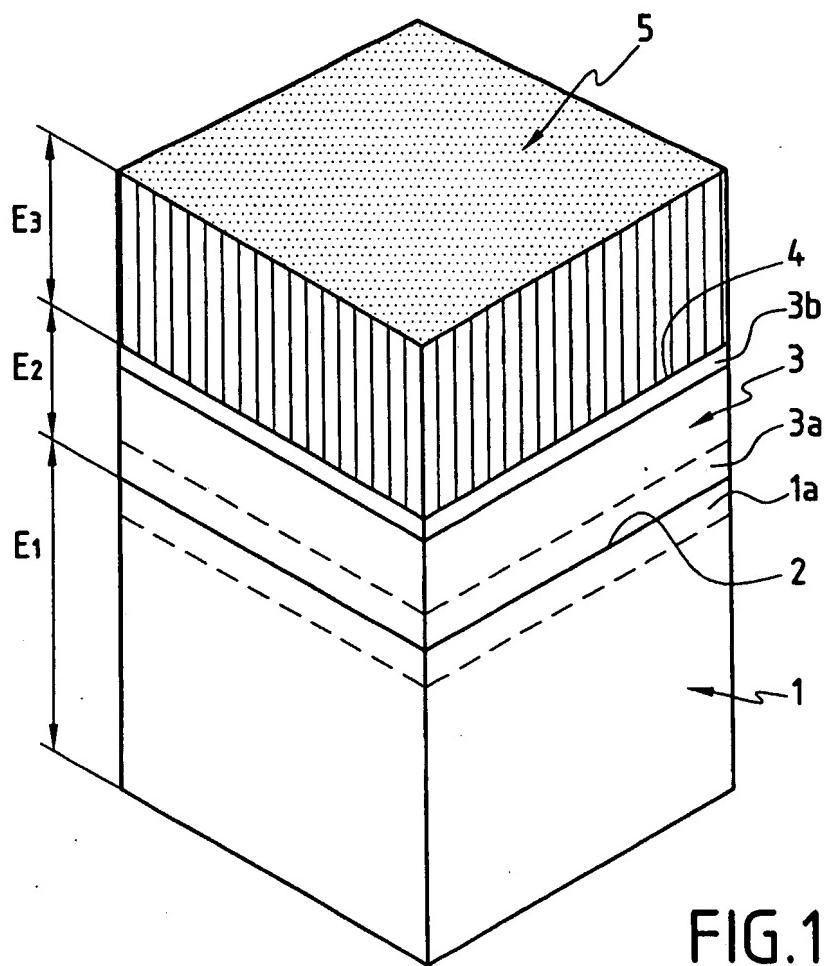


FIG.1

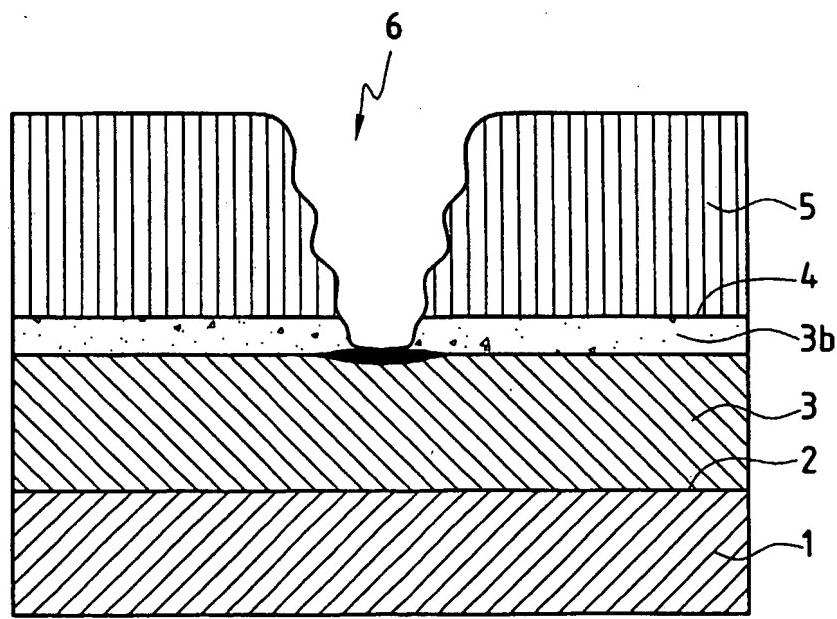


FIG.2

2/10

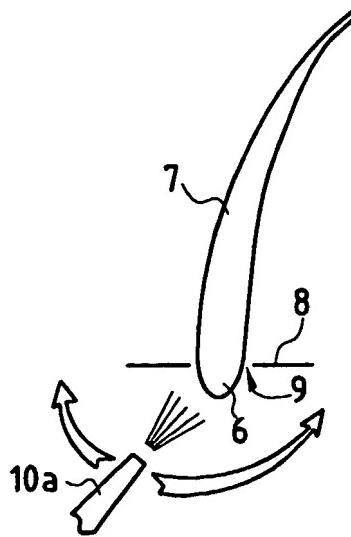


FIG. 3A

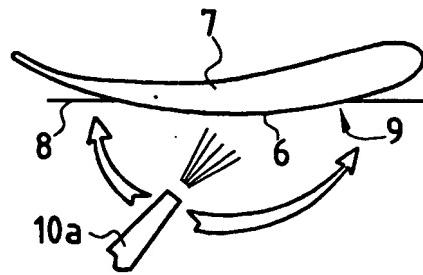


FIG. 3B

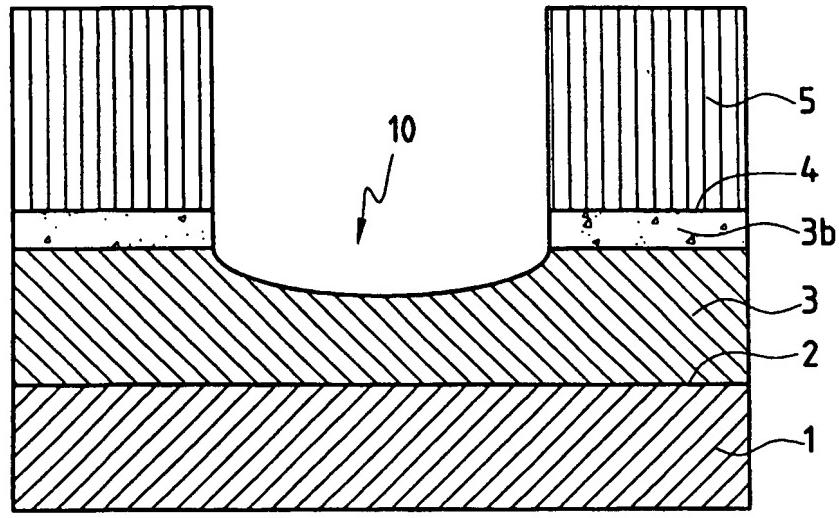


FIG. 4

3/10

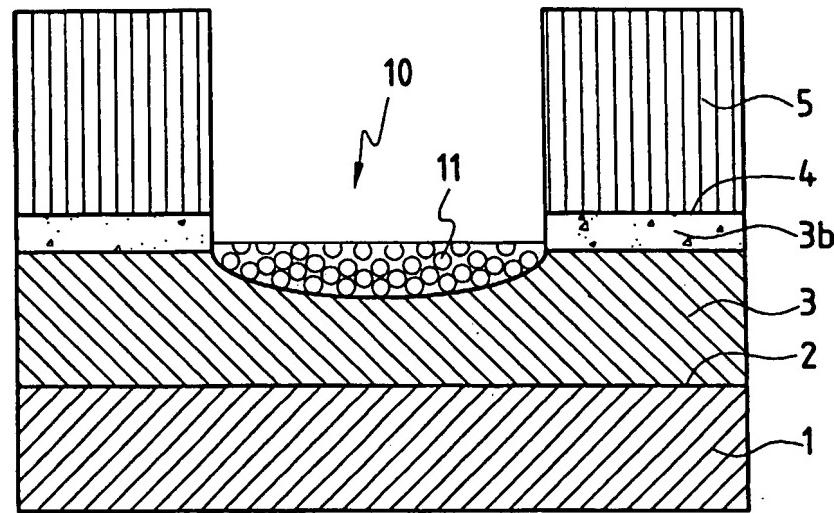


FIG.5

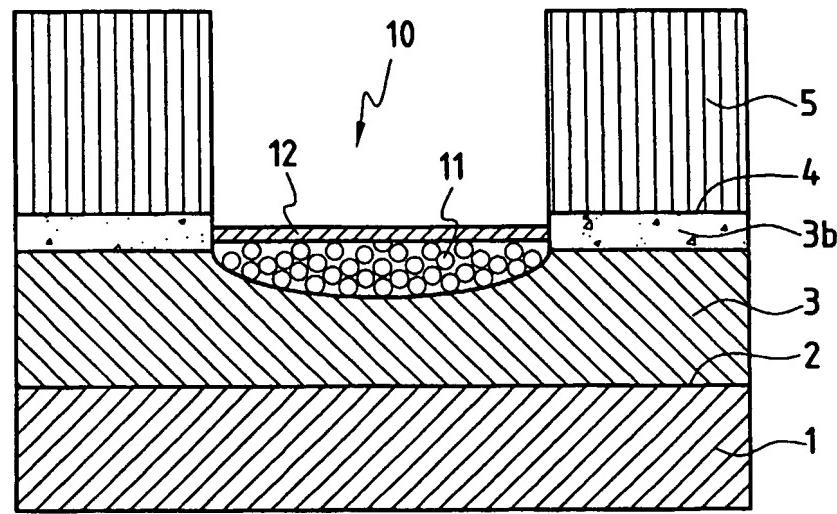


FIG.6

4/10

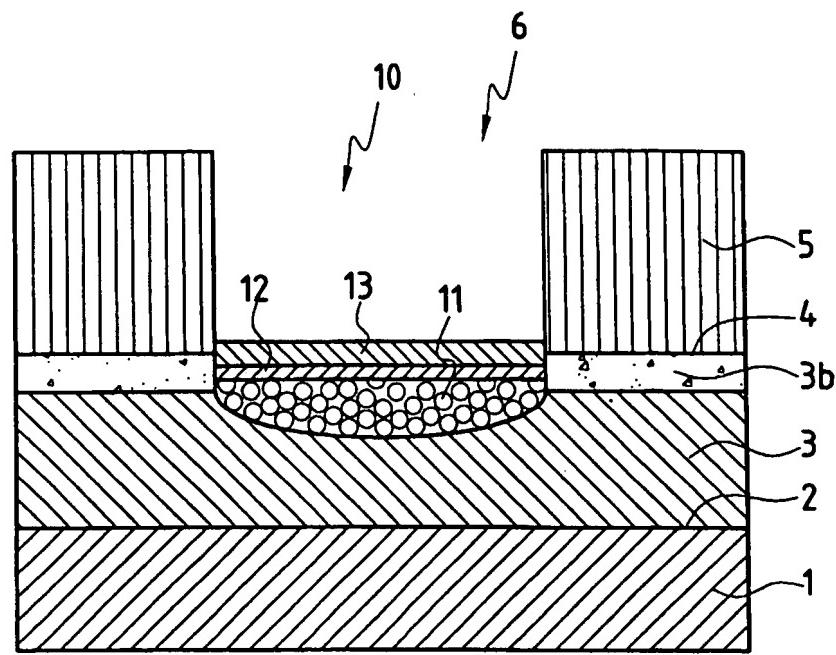


FIG.7

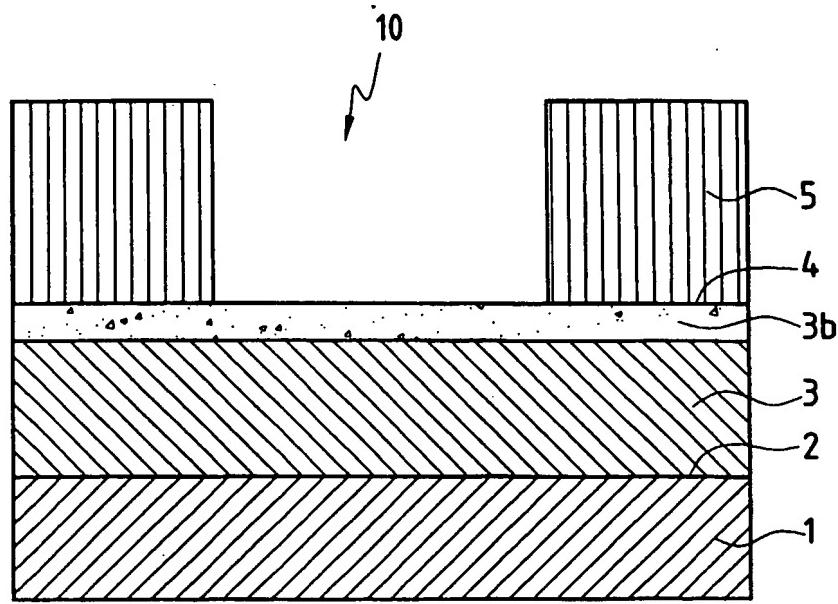


FIG.8

5/10

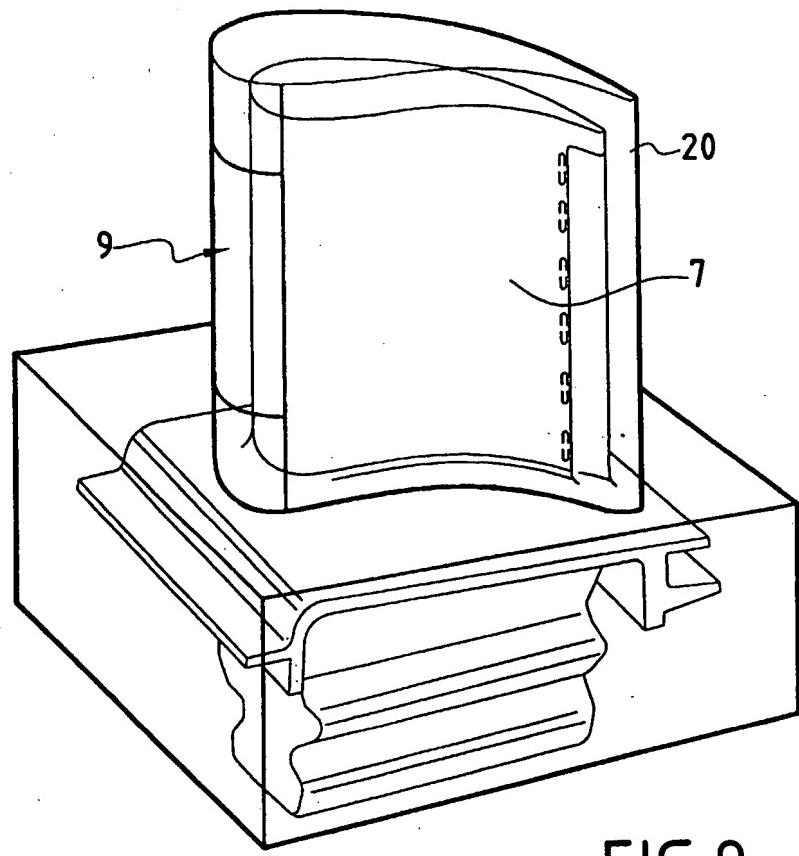


FIG.9

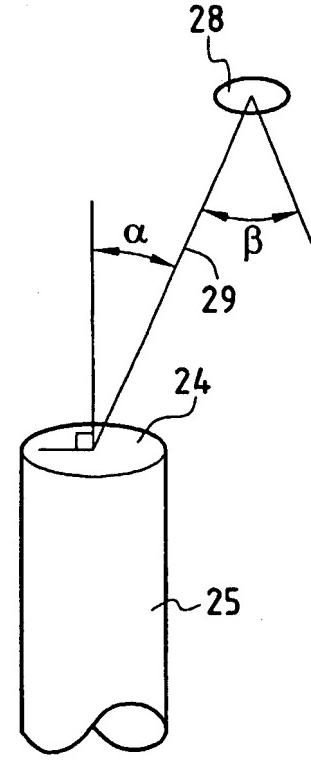


FIG.11

6/10

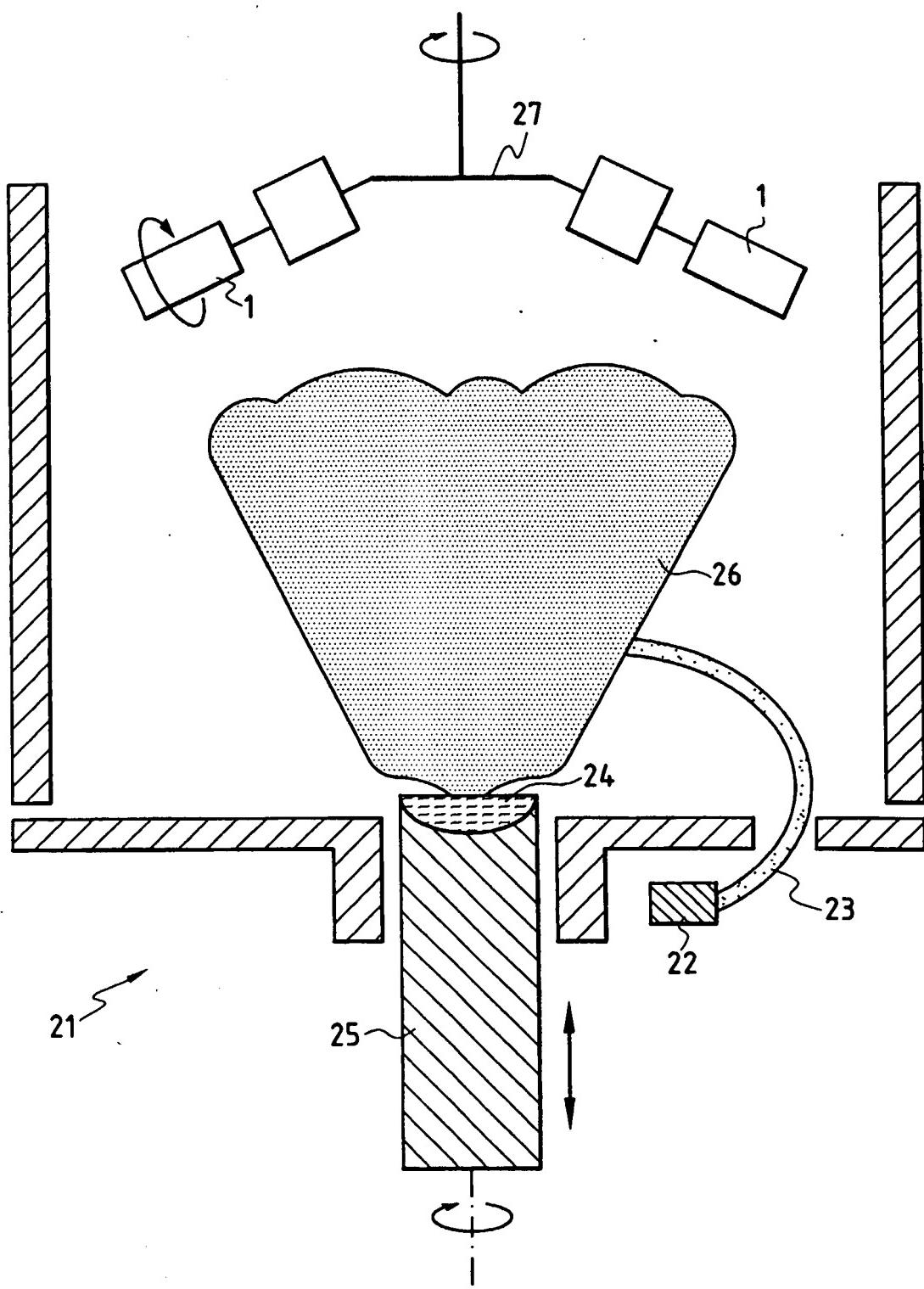


FIG.10

7/10

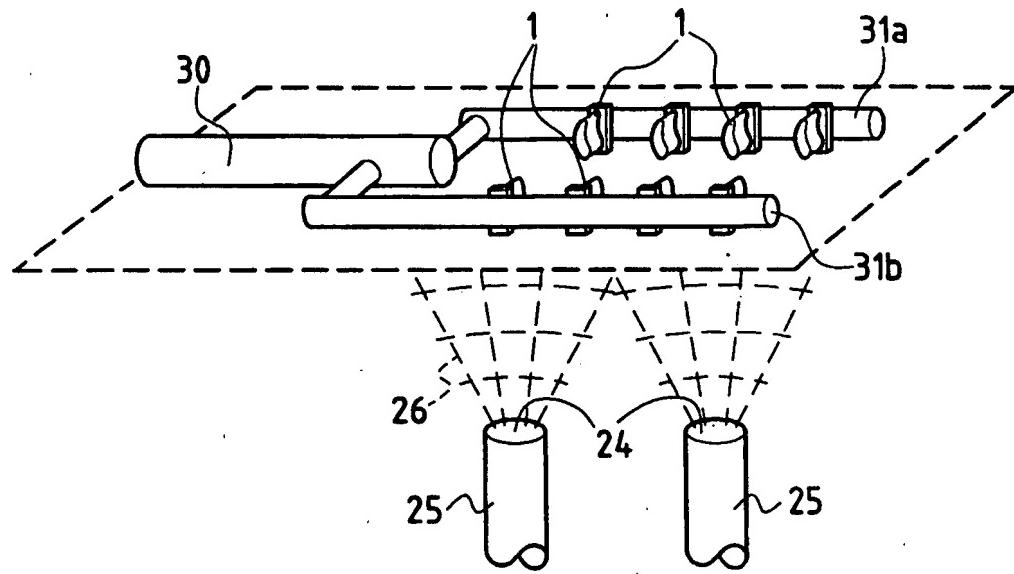


FIG.12

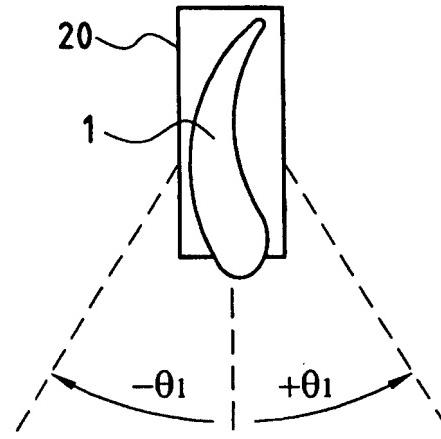


FIG.13

8/10

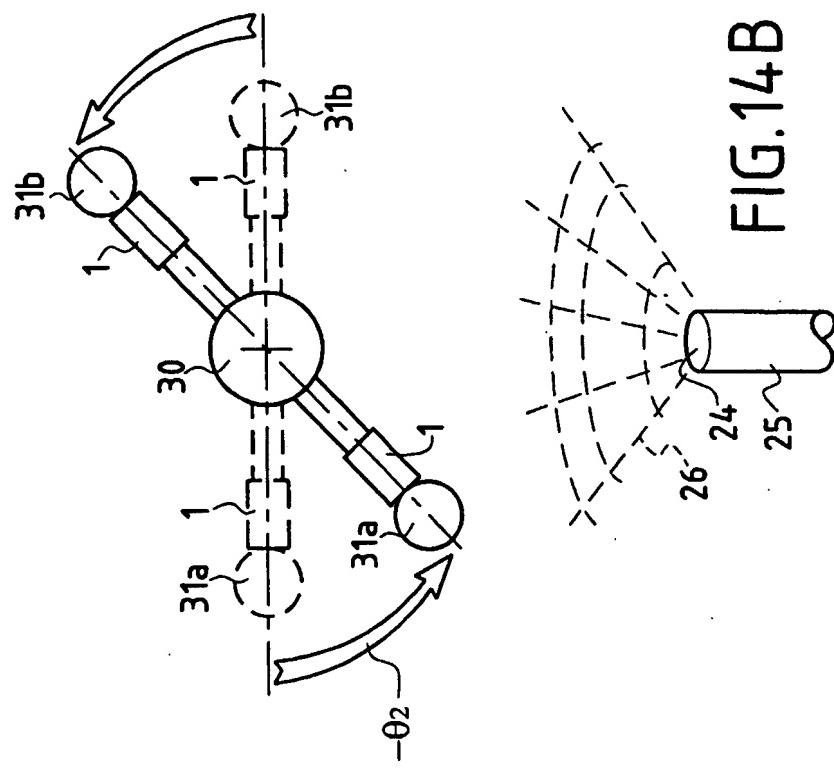


FIG. 14B

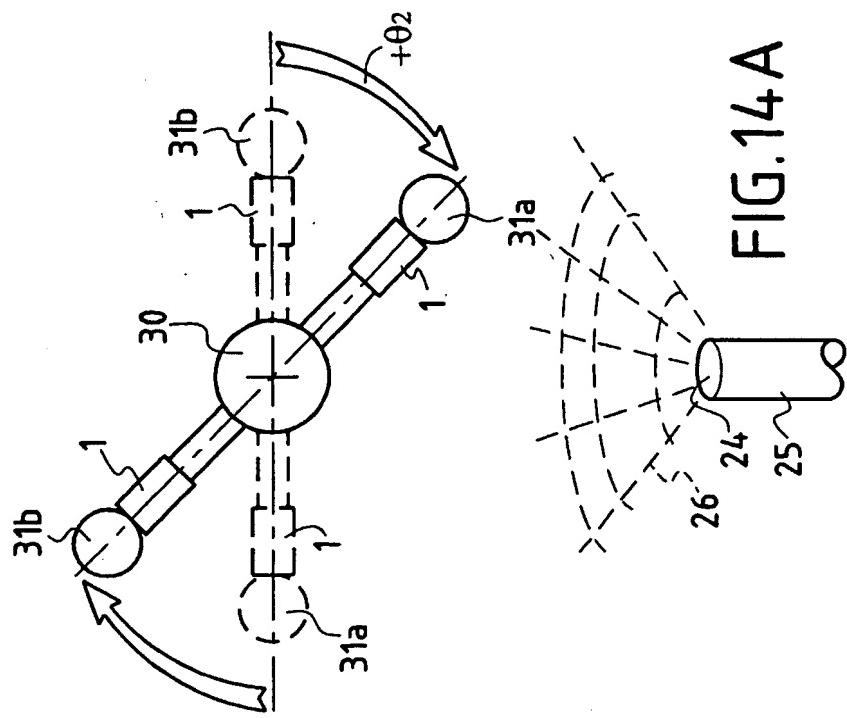


FIG. 14A

9/10

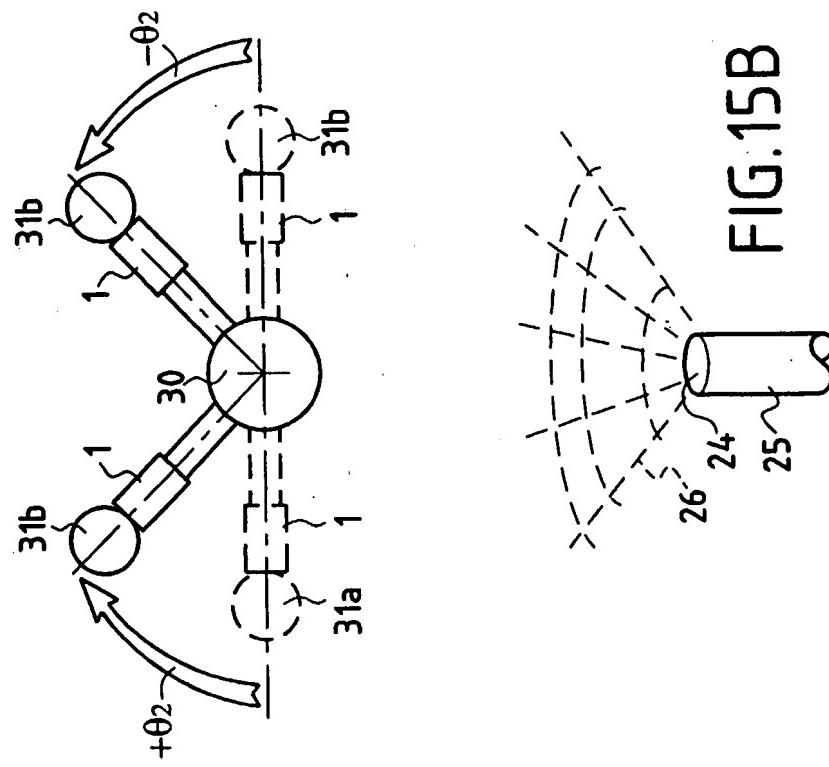


FIG. 15B

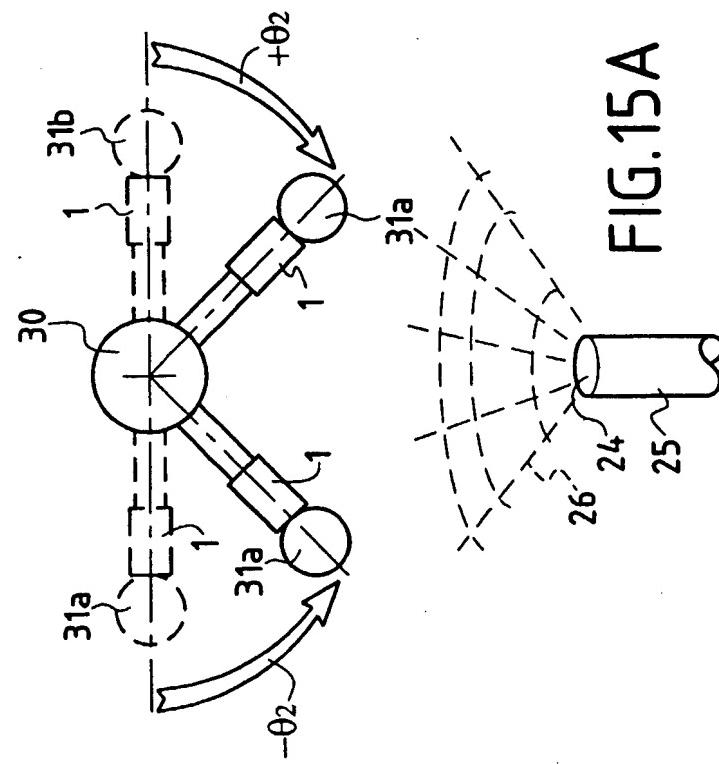


FIG. 15A

10/10

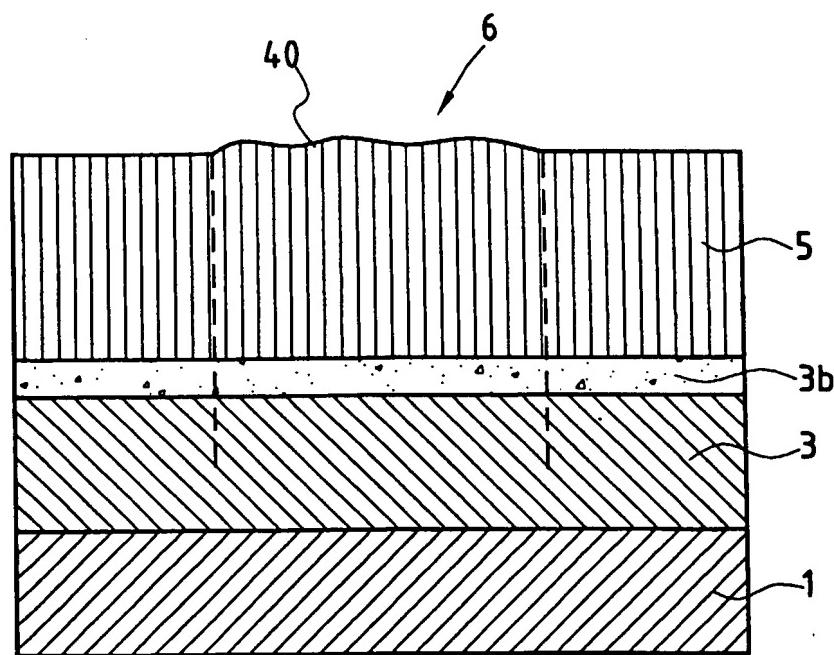


FIG.16

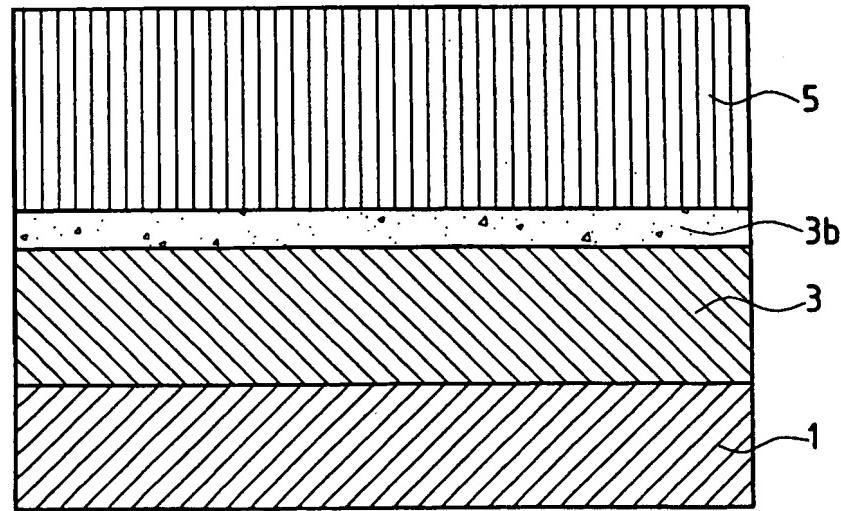


FIG.17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 02/02437

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C23C28/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 808 913 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 26 November 1997 (1997-11-26) column 5, line 15 – line 31; claim 1; figures 1-3 ---	1,2
A	US 5 972 424 A (PETER JON DRAGHI) 26 October 1999 (1999-10-26) column 3, line 54 – line 59 column 5, line 59 – column 6, line 36 column 7, line 9 – line 39; claims 1,2 ---	1,2,7,8
A	US 5 813 118 A (LAWRENCE J. ROEDL) 29 September 1998 (1998-09-29) column 3, line 60 – line 65; claims 1-8 ---	1,2,4 -/-

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

25 October 2002

Date of mailing of the international search report

04/11/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Elsen, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 02/02437

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 013 796 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 28 June 2000 (2000-06-28) column 4, line 14 -column 6, line 8; claims 1-6 ---	1,2,4,7, 8
A	EP 1 101 833 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 23 May 2001 (2001-05-23) column 2, line 30 -column 3, line 14; claims 1,5-7,9 ---	1,2,4,7, 8
A	EP 1 013 787 A (GENERAL ELECTRIC) 28 June 2000 (2000-06-28) cited in the application column 4, line 55 -column 7, line 58 ---	1,2,4
A	EP 1 013 786 A (GE AVIATION SERVICES OPERATION) 28 June 2000 (2000-06-28) column 2, line 15 -column 6, line 30; claims 1-20 ---	1,2,4
A	US 5 897 966 A (WARREN D. GROSSKLAUS) 27 April 1999 (1999-04-27) column 3, line 29 -column 4, line 60; claims 1,2 ---	1,2,4
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 336 (M-1435), 25 June 1993 (1993-06-25) & JP 05 042425 A (ISHIKAWAJIMA HARIMA HEAVY IND CO LTD), 23 February 1993 (1993-02-23) abstract ---	1
A	US 5 336 382 A (MARIE-JOSEPHE A. BODIN) 9 August 1994 (1994-08-09) claim 1 -----	3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 02/02437

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 808913	A	26-11-1997	US DE DE EP	5723078 A 69707056 D1 69707056 T2 0808913 A1	03-03-1998 08-11-2001 27-06-2002 26-11-1997
US 5972424	A	26-10-1999	NONE		
US 5813118	A	29-09-1998	NONE		
EP 1013796	A	28-06-2000	US BR EP JP SG TR	6042880 A 9905956 A 1013796 A1 2000234182 A 82047 A1 9903182 A2	28-03-2000 12-09-2000 28-06-2000 29-08-2000 24-07-2001 21-07-2000
EP 1101833	A	23-05-2001	US EP JP US	2001037570 A1 1101833 A1 2001193478 A 6305077 B1	08-11-2001 23-05-2001 17-07-2001 23-10-2001
EP 1013787	A	28-06-2000	US BR EP JP SG TR US	6203847 B1 9905955 A 1013787 A1 2000212770 A 82052 A1 9903179 A2 6274193 B1	20-03-2001 12-09-2000 28-06-2000 02-08-2000 24-07-2001 21-07-2000 14-08-2001
EP 1013786	A	28-06-2000	US BR EP JP SG TR	6228510 B1 9905920 A 1013786 A1 2000192258 A 81340 A1 9903178 A2	08-05-2001 19-12-2000 28-06-2000 11-07-2000 19-06-2001 21-07-2000
US 5897966	A	27-04-1999	DE FR GB JP	19706447 A1 2748494 A1 2310435 A ,B 10008236 A	28-08-1997 14-11-1997 27-08-1997 13-01-1998
JP 05042425	A	23-02-1993	NONE		
US 5336382	A	09-08-1994	FR DE DE EP JP JP US	2682401 A1 69206568 D1 69206568 T2 0537063 A1 2761330 B2 5247690 A 5411582 A	16-04-1993 18-01-1996 15-05-1996 14-04-1993 04-06-1998 24-09-1993 02-05-1995

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Couverture Internationale No
PCT/FR 02/02437

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C23C28/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C23C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data; EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERÉS COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 808 913 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 26 novembre 1997 (1997-11-26) colonne 5, ligne 15 – ligne 31; revendication 1; figures 1-3 ---	1,2
A	US 5 972 424 A (PETER JON DRAGHI) 26 octobre 1999 (1999-10-26) colonne 3, ligne 54 – ligne 59 colonne 5, ligne 59 -colonne 6, ligne 36 colonne 7, ligne 9 – ligne 39; revendications 1,2 ---	1,2,7,8
A	US 5 813 118 A (LAWRENCE J. ROEDL) 29 septembre 1998 (1998-09-29) colonne 3, ligne 60 – ligne 65; revendications 1-8 ---	1,2,4 -/-

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (elle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *8* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

25 octobre 2002

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

04/11/2002

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patenlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Elsen, D

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

de Internationale No
PCT/FR 02/02437

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 1 013 796 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 28 juin 2000 (2000-06-28) colonne 4, ligne 14 -colonne 6, ligne 8; revendications 1-6 ---	1,2,4,7, 8
A	EP 1 101 833 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 23 mai 2001 (2001-05-23) colonne 2, ligne 30 -colonne 3, ligne 14; revendications 1,5-7,9 ---	1,2,4,7, 8
A	EP 1 013 787 A (GENERAL ELECTRIC) 28 juin 2000 (2000-06-28) cité dans la demande colonne 4, ligne 55 -colonne 7, ligne 58 ---	1,2,4
A	EP 1 013 786 A (GE AVIATION SERVICES OPERATION) 28 juin 2000 (2000-06-28) colonne 2, ligne 15 -colonne 6, ligne 30; revendications 1-20 ---	1,2,4
A	US 5 897 966 A (WARREN D. GROSSKLAUS) 27 avril 1999 (1999-04-27) colonne 3, ligne 29 -colonne 4, ligne 60; revendications 1,2 ---	1,2,4
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 336 (M-1435), 25 juin 1993 (1993-06-25) & JP 05 042425 A (ISHIKAWAJIMA HARIMA HEAVY IND CO LTD), 23 février 1993 (1993-02-23) abrégé ---	1
A	US 5 336 382 A (MARIE-JOSEPHE A. BODIN) 9 août 1994 (1994-08-09) revendication 1 -----	3

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Document brevet cité dans le rapport de recherche No

PCT/FR 02/02437

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 808913	A 26-11-1997	US 5723078 A DE 69707056 D1 DE 69707056 T2 EP 0808913 A1	03-03-1998 08-11-2001 27-06-2002 26-11-1997
US 5972424	A 26-10-1999	AUCUN	
US 5813118	A 29-09-1998	AUCUN	
EP 1013796	A 28-06-2000	US 6042880 A BR 9905956 A EP 1013796 A1 JP 2000234182 A SG 82047 A1 TR 9903182 A2	28-03-2000 12-09-2000 28-06-2000 29-08-2000 24-07-2001 21-07-2000
EP 1101833	A 23-05-2001	US 2001037570 A1 EP 1101833 A1 JP 2001193478 A US 6305077 B1	08-11-2001 23-05-2001 17-07-2001 23-10-2001
EP 1013787	A 28-06-2000	US 6203847 B1 BR 9905955 A EP 1013787 A1 JP 2000212770 A SG 82052 A1 TR 9903179 A2 US 6274193 B1	20-03-2001 12-09-2000 28-06-2000 02-08-2000 24-07-2001 21-07-2000 14-08-2001
EP 1013786	A 28-06-2000	US 6228510 B1 BR 9905920 A EP 1013786 A1 JP 2000192258 A SG 81340 A1 TR 9903178 A2	08-05-2001 19-12-2000 28-06-2000 11-07-2000 19-06-2001 21-07-2000
US 5897966	A 27-04-1999	DE 19706447 A1 FR 2748494 A1 GB 2310435 A , B JP 10008236 A	28-08-1997 14-11-1997 27-08-1997 13-01-1998
JP 05042425	A 23-02-1993	AUCUN	
US 5336382	A 09-08-1994	FR 2682401 A1 DE 69206568 D1 DE 69206568 T2 EP 0537063 A1 JP 2761330 B2 JP 5247690 A US 5411582 A	16-04-1993 18-01-1996 15-05-1996 14-04-1993 04-06-1998 24-09-1993 02-05-1995